

農産物の多様性に応じたGC-MS/MS検査対象農薬の検討

試験法妥当性評価手法による農産物グループ設定

吉村 裕紀

農産物に対し使用される農薬については、市販流通時に残留基準を超えないことが求められている。長崎県においても市販の農産物について検査を行っており、検査対象はポジティブリスト制度により定められた800種類を超える農薬の中から、代表的な作物により試験法妥当性を確認した一律200農薬（うちGC-MS/MS対象165農薬）について検査を行ってきた。しかしながら、現行の試験法は限定的な作物で評価されたもので多種多様な農産物が市場に出ている現在では、検査の範囲を狭めることが懸念される。そこで、今回、現行の農産物の分類に加え、農産物中の成分の物理化学的性質等もグループ形成に必要な農薬検査結果に影響すると考え、グループの見直し及び必要に応じた細分化を検討した。対象として検査事例が多い農産物をグループ化及びGC-MS/MSを用いた試験法の妥当性評価を繰り返し実施し、最適なグループ形成を試みた。結果として、近年搬入実績がある農産物は10グループに分けられ、全ての要件を満たした農薬数は、各グループにおいて138-170農薬で、延べ197農薬となった。また、真度範囲を50-150%に拡大して評価すると、147-190農薬、延べ214農薬について真度が50-150%かつ精度良好であり、これらはスクリーニング検査として適用可能と考えられた。

キーワード：農産物、残留農薬検査、妥当性評価、ガスクロマトグラフ・タンデム質量分析計、ポジティブリスト制度

はじめに

野菜、果物等農産物に対し使用される農薬については、市場流通時に食品衛生法に基づく残留基準が定められており、基準を超えて残留している農産物の販売は禁止されている。そのため、長崎県においても県内に市販されている農産物について、毎年10~20種類、残留農薬検査を行っている。

現行、長崎県において検査対象としている農薬は厚生労働省が発出した妥当性評価ガイドラインの通知¹⁾に従い、代表的な作物10種類について妥当性評価を行った結果をもとに一律200農薬（うちGC-MS/MS165農薬）を選定している。

しかしながら、検査と併行して様々な農産物の添加回収試験を行う中で、回収率良好であるが検査対象でない農薬、また回収率不良であるが検査対象としている農薬が一部に見られた。

また、平成29年1月に厚生労働省が示したデータ²⁾において、同じ農薬でも食品の種類によって試験法の真度・精度が異なることが示されるなど、食品の多様性に適応した検査が求められる状況であった。

そのような中、大阪府においては円滑かつ効率的に評価結果を行政検査に反映させるため、類型を考案し、業務改善手法として用いられるPDCA（P

LAN, DO, CHECK, ACTION)サイクルにより活用する取り組み³⁾を行っている。そこで今回、当所においても、保有していたGC-MS/MSの更新を機に、効率的かつ信頼性の高い農薬検査を行うことを目的に、当県の搬入状況に合わせ農産物グループごとに検査対象農薬を設定する試みを行った。近年搬入のある農産物について仮の農産物グループを作成し妥当性評価を行い、実験結果および評価結果に基づき農産物グループを再編成した。最終的に、延べ197農薬について妥当性評価ガイドラインにおける目標値を満たしたので、その内容を報告する。

方法

1 試料

県内に流通している農産物のうち、近年の検査により農薬が検出されなかったものをブランク試料として用いた。ただし、りんごについては、一部農薬が検出されたものを用い、当該農薬の評価は行わなかった。

2 試薬

標準品は関東化学株式会社製の農薬混合標準液48、63、70、77、79を使用した。

アセトニトリル、アセトン、トルエン、ヘキサンは関

東化学株式会社製の残留農薬・PCB分析用5000倍濃縮品を、塩化ナトリウムは関東化学株式会社製の残留農薬・PCB試験用を、無水硫酸ナトリウムは関東化学株式会社製の特級品を、リン酸二水素カリウムおよびリン酸水素二カリウムは富士フィルム和光純薬工業株式会社製の特級品を使用した。水はLC/MS用超純水(富士フィルム和光純薬工業株式会社製)を使用した。

グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムはSupelco製ENVI-Carb/LC-NH₂(500 mg/500 mg)を用いた。

3 装置

試料の均質化には予冷式ドライアイス凍結粉碎キット(株式会社アイスティサイエンス製)を用いた。

ガスクロマトグラフ・タンデム質量分析計(GC-MS/MS)として、GCMS-TQ8040(株式会社島津製作所製)を用いた。GCカラムはDB5-MS+DG(内径0.25 mm、長さ30 m + ガードカラム10 m、膜厚0.25 μm、アジレント・テクノロジー株式会社製)を用いた。

4 添加回収試験

添加回収試験は通知の試験法を一部変更して行った(図1)。

あらかじめドライアイスを用い凍結粉碎したブランク試料20 gに、試料中濃度0.01 ppm(一律基準)となるよう標準溶液を添加し、30分静置した後、アセトニトリル50 mLを加え、振とうした後遠心し、上清をろ過した。残渣にアセトニトリル20 mLを加え、振とうした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に100 mLとした。

抽出液20 mLを採り、塩化ナトリウム10 g及び0.5 mol/Lリン酸緩衝液(pH7.0)20 mLを加え、振とうした。静置した後、分離した水層を捨てた。アセトニトリル層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ別した後、ろ液を40 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物にアセトニトリル及びトルエン(3:1)混液2 mLを加えて溶かした。グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム(500 mg/500 mg)に、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液10 mLを注入し、流出液は捨てた。このカラムに溶液を注入した後、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液20 mLを注入し、全抽出液を40 以下で1 mL以下に濃縮した。これにアセトン10 mLを加えて40 以下で1 mL以下に濃縮し、再度アセトン5 mLを加えて濃縮し、溶媒を除去した。残留物をアセトン及びn-ヘキサン(1:1)混液に溶かして、正確に2 mLとし、2.5%PEG含有アセトンを20 μL加え、GC-MS/MSにより測定した。ただし、アセタミプリド、アセ

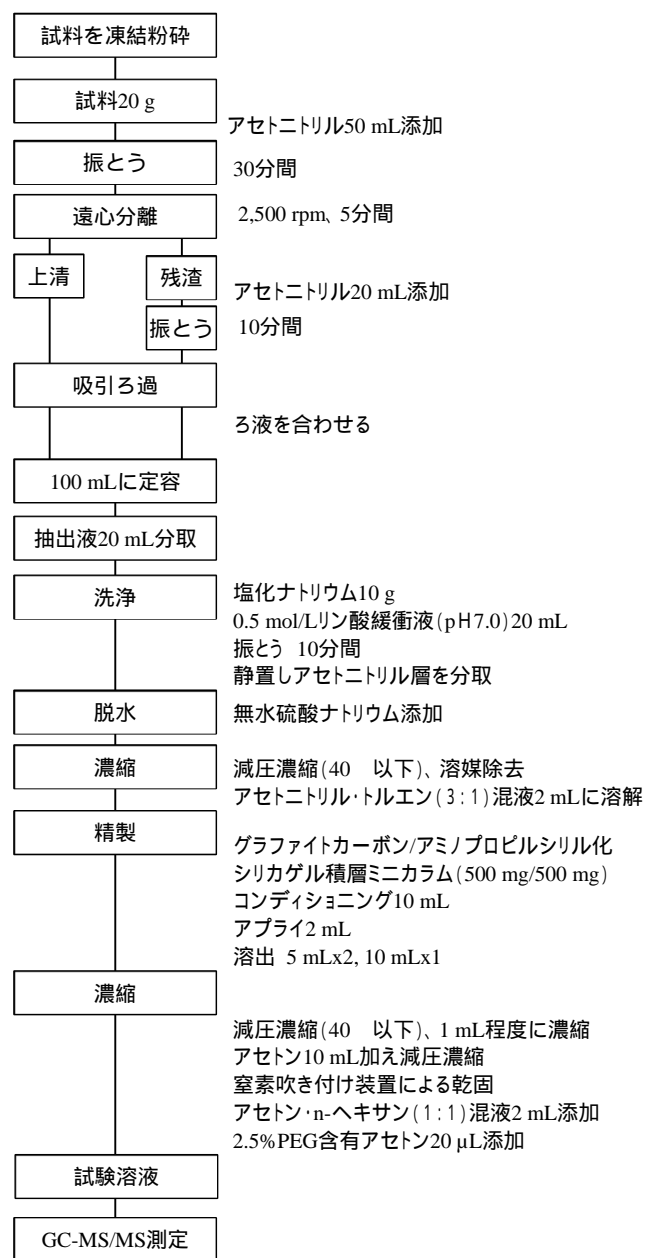


図1 前処理フロー

フェート、メタミドホスについては混合標準液中に他の農薬の5倍量含まれていたため、添加濃度を0.05 ppmとした。

5 グループ化および妥当性評価

大阪府立公衆衛生研究所(現・大阪健康安全基盤研究所)の既報³⁾を参考に、PDCAサイクルにより実施した。初めに、長崎県における仮の農産物グループを作成した(PLAN)。その後、仮のグループに属する農産物について2併行5日間の枝分かれ試験を行い、妥当性評価ガイドラインに記載のある選択性、真度、併行精度、室内精度、定量限界について目標値との比較により評価を行った(DO)。検証した濃度は、一律基準値 0.01 ppm(アセタミプリド等一

表1 作成した農産物グループおよびグループごとの検査対象農薬数

グループ名	A	B	C	D (Aグループから派生)	E	F	G	H	I (Aグループから派生)	J (Cグループから派生)
分類	根菜1	酸性果実	ナス科ウリ科1	根菜2	柑橘類	その他果実	緑黄色葉菜花菜	淡色葉菜未成熟豆類	根菜3	ナス科ウリ科2
農産物名	かんしょ さといも だいにん れんこん	いちご うめ みかん* りんご	きゅうり トマト	にんじん	あまなつ スイートスプリング ダイダイ はっさく レモン	かき まくわうり 未成熟メロン メロン びわ	こまつな チンゲンサイ ブロッコリー キャベツ ほうれんそう みずな	アスパラガス 未成熟いんげん レタス	ばれいしょ	かぼちゃ なす ニガウリ
農薬数	153	165	170	168	139	146	138	154	168	165
スクリーニング適用可(追加数)	166 (13)	182 (17)	179 (9)	177 (9)	155 (16)	147 (1)	190 (52)	180 (26)	189 (21)	172 (7)

*みかんは外果皮を含まない部位を検体として使用した。

部0.05 ppm)とした。また、結果に基づいて一部の仮農産物グループについて細分化し、再度妥当性評価を行った(CHECK)。最終的にガイドラインを満たす農薬数を最大にする農産物グループを再設定した(ACTION)。

結果及び考察

1 評価結果

最終的な農産物のグループ及び設定した農薬数を表1に、対象農薬の真度・精度の評価結果を表2に示した。

全ての要件を満たした農薬数は、各グループにおいて138-170農薬で、延べ197農薬となった。また、近年の動向としてスクリーニング分析法の性能評価方法が検討されている⁴⁾ことを踏まえ、本検討においてもスクリーニング検査への適用可能性を検討した。他機関の事例⁵⁻⁶⁾にならい、真度範囲を50-150%に拡大して評価すると、147-190農薬、延べ214農薬が該当し、これらはスクリーニング検査に適用可能と考えられた。

なお、アセタミプリドは一部の農産物(みかん、ダイダイ)中において保持時間の標準液とのずれを確認した。

2 結果を受けた再検討と検査項目の設定

当初にんじんは根菜類Aグループに含んでいた

が、他の根菜と違う挙動を示した。そのため、にんじんについてはAグループから独立するために2併行5日間の妥当性評価を行い検査項目を設定した。

3 検査への適用と検査中に生じた事象への対応

令和2年度の検査において適用したところ、当初グループAの根菜に分類していたばれいしょについて、併行して行った添加回収試験の回収率が50%を下回る事例があった。検証のため複数のばれいしょについて併行して添加回収試験を行ったところ、フェンアミドン等一部農薬について個体ごとに異なる回収率が得られた。同一の農産物についても個体差があり、食品成分由来のマトリックスが検査に影響を与えることが知られている⁷⁾。そのため、ばれいしょについては起源の異なる複数の農産物を用い独立して妥当性評価を行い、試験法が適用可能な農薬を再設定した(グループI)。

また、検査時点でどのグループにも属していなかった未成熟メロンが搬入されたため、別途添加回収試験を実施し、挙動が類似していた果実が対象であるグループFへ適用し再評価した。新たなグループFで妥当性再評価の結果、トリアジメノールの異性体の1つが未成熟メロンのマトリックスの影響で夾雑物が供出し、選択性不良となり検査対象から外れた。一方、ウニコナゾール-Pの室内精度が改善し、新たに妥当性が確認された。なお、他はすべて分類済

みの農産物が搬入され、適切に検査を遂行できた。加えて、令和2年度の検査において搬入率、農薬検出率が共に高かったきゅうりおよびトマトについて、他のナス科ウリ科野菜と区別して妥当性の再評価を行ったところ、対象農薬数を向上できたため、ナス科ウリ科グループを細分化した(グループCおよびJ)。

平成29年度～令和元年度の3年間に本県において検出された農薬と農産物の組み合わせ⁸⁻¹⁰⁾について今回の検査項目に含まれているか検証したところ、15組がGC-MS/MS対象で、全ての組み合わせが今回の検査対象に含まれていた。

対象を全国の国産品に拡大し、平成30年度の全国の農薬検出状況¹¹⁾をもとに検証を行ったところ、今回検討を行った35種の農産物からは延べ943件検出されており、そのうち752件(80%)が今回設定した検査対象に含まれていた。スクリーニング検査も含めると、全国で検出された実績の8割が検査可能であった。なお、これまで適用していた検査対象に含まれていたものは617件(65%)であり、今回の変更によって、農薬が含まれている農産物について検出率を向上できるものと考えられた。

4 今後の課題

今後は、検査と併行して行う添加回収試験の結果等を見ながら、適宜PDCAサイクルを実施し改善をはかる。その中で、以下の点についても確認を行っていく。

(1) スクリーニング適用時の対応

真度が50%-70%または120-150%、かつ精度が良好な農薬についてはスクリーニング検査として適用可能と考えられる。その場合、検出時には、正確な値を求めるための追加試験が必要となる。

農産物由来マトリックスが影響していると見受けられるものが多く、検出時にはマトリックス添加検量線を作成し併行試験の回収率を確認する必要がある。

また、個別試験法が示されている農薬については、当該試験法を用いた添加回収試験を行い、真度の改善を確認した上で試験を重ね、試験法妥当性評価を行ったのち再試験することも考慮したい。

(2) 基準超過疑い時の対応

今回検討を行ったのは一律基準値相当の0.01 ppmのみであるが、基準値は農産物と農薬の組み合わせにより異なり、今回検討した濃度の数百倍となるものも多く見られる。

基準値を超え高濃度の農薬を検出した場合、その濃度付近における、真度・精度を含む試験法の妥当性を確認することにより対応したい。

(3) アセタミプリドの0.01 ppm評価

使用した混合標準液にはアセタミプリドが5倍量含まれている。そのため、当該農薬については0.05 ppmにおける評価となった。今回検討した農産物の基準値は最低0.2 ppm(かんしょ等)、最高10 ppm(レタス)の範囲となり基準適否の判定に支障はないが、基準値が0.02 ppmであるにんにくや、一律基準適用の農産物であるごぼうやたけのこ等が搬入された場合には、より低濃度における評価を行う必要がある。

(4) 同名称農産物の個体差への対応

今回の検討・検査において、同名称の農産物においても一部の農薬の回収率が大きく異なる事例がみられた。時期や品種によって成分分布が異なることが考えられるため、今後も絶えずバッチごとに回収率のモニタリングを実施していく。

まとめ

試験法の妥当性を保ちつつ、より効率的な検査を行う目的のもと、農産物を10グループに分け、それぞれについてGC-MS/MSによる試験法の妥当性評価を行った。各グループごとに138-170農薬、延べ197農薬が妥当性評価ガイドラインの目標値を満たしており、スクリーニング的には147-190農薬、延べ214農薬が検査可能と考えられた。本検討において設定した検査対象農薬の一部を令和2年度の検査に適用したところ概ね適切に検査を遂行できた。しかしながら、PDCAサイクルの考え方をもとに今後データを蓄積し逐次改良していくとともに、LC-MS/MSによる農薬の確認も引き続き行う必要があると考えられた。

参考文献

- 1) 食安発1224第1号 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知:「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」(2010年12月24日)。
- 2) 厚生労働省医薬・生活衛生局生活衛生・食品安全部基準審査課残留農薬等基準審査室「GC/MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)の妥当性評価試験結果(平成22～25年度)」(2017年1月)。
- 3) 山口聡子, 他: 妥当性評価ガイドラインを踏まえた残留農薬検査における大阪府の取り組み, 第51回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 60-61 (2014)。
- 4) 志田(齊藤)静夏, 他: 残留農薬等のスクリーニング分析法の性能評価方法の検討, 第115回日本

- 食品衛生学会学術講演会講演要旨集, 89 (2019).
- 5) 安永恵, 他: GC/MSMSによる農産物中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価, *香川県環境保健研究センター所報*, **14**, 84-88 (2015).
- 6) 難波順子, 他: GC-MS/MS及びLC-MS/MSを用いた穀類及び豆類中残留農薬の一斉分析法の妥当性評価(第1報), *岡山県環境保健センター年報*, **40**, 85-97 (2014).
- 7) 根本 了: 残留農薬等公示試験法の見方・考え方, 平成25年度残留農薬等研修会.(2013).
- 8) 吉村裕紀, 他: 農産物中の残留農薬の検査結果

- (2017年度), *長崎県環境保健研究センター所報*, **63**, 128-130 (2017).
- 9) 吉村裕紀, 他: 農産物中の残留農薬の検査結果 (2018年度), *長崎県環境保健研究センター所報*, **64**, 117-119 (2018).
- 10) 松尾広伸, 他: 農産物中の残留農薬の検査結果 (2019年度), *長崎県環境保健研究センター所報*, **65**, 114-116 (2019).
- 11) 厚生労働省ホームページ: 「平成30年度 食品中の残留農薬等検査結果について」(2020年8月19日) https://www.mhlw.go.jp/stf/newpage_13044.html (最終アクセス日 2021年3月17日).

表2 対象農薬の真度・精度の評価結果

No	農薬名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-エチルフェニル)エタン	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
2	2-(1-ナフチル)アセタミド	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
3	DDT (p, p'-DDD, p, p'-DDEのみ)	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
4	EPN	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
5	EPTC	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
6	TCMTB	c+	c+	c+	b+	c+	b+	c+	c+	c+	c+
7	XMC	b+	b+	b+	a	c+	a	a	a	a	a
8	δ-BHC	c+	b+	c+	A	b+	a	c+	c+	b+	c+
9	アクリナトリン	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
10	アザコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
11	アジンホスメチル	a	a	b+	a	b-	a	a	a	a	a
12	アセタミプリド	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
13	アセトクロール	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
14	アセフェート	a	a	a	b-	b-	b-	c-	c-	b-	b-
15	アトラジン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
16	アニコホス	b-	a	a	a	a	a	a	a	a	a
17	アマトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
18	アラクロール	a	a	a	a	a	b-	a	a	a	a
19	アレスリン	c+	c+	c+	c+	c+	c+	a	a	a	b+
20	イサゾホス	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
21	イソキサチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
22	イソキサチオン オキシソ	a	a	a	b+	a	a	b-	a	a	a
23	イソフェンホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
24	イソプロカルブ	a	a	a	c+	a	a	a	a	b-	a
25	イソプロチオラン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
26	イブロジオン	c+	a	c+	b-	c+	b+	c+	c+	c+	c+
27	イブロベンホス	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
28	イマザメタベンズメチルエステル	c-	c-	b+	c-	c-	b-	c-	b-	c+	a
29	イミベンコナゾール	c+	b+	c+	a	b+	a	a	a	b+	a
30	ウニコナゾール - P	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
31	エスプロカルブ	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
32	エタルフルラリン	c-	b-	b-	b-	b-	c-	c-	b-	c-	b-
33	エチオフェンカルブ	c+	c+	b+	a	c+	c-	b-	b-	c-	c-
34	エチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
35	エディフェンホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
36	エトキサゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
37	エトフェンプロックス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
38	エトフェメート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
39	エトプロホス	b-	b-	b-	b-	b-	b-	b-	b-	c-	b-
40	エポキシコナゾール	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
41	エンドスルファンサルフェート ¹	-	-	c+	-	-	-	a	a	b+	-
42	オキサジアゾン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
43	オキサジキシル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

No	農薬名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
44	オキシフルオルフェン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
45	カズサホス	b-	a	a	a	b-	b-	b-	b-	c-	a
46	カフェンストロール	c+	b+	c+	a	b+	b+	a	b+	c+	b+
47	カブタホール	c+	c+	c+	c-	c+	c+	c+	c+	c+	c+
48	カルバリル	c+	b+	c+	a	c+	b+	c+	c+	c+	c+
49	カルフェントラゾンエチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
50	カルボキシシ	b+	c+	c-	b-	a	c-	c-	c-	c-	c-
51	カルボフラン ²	c+	b+	c+	a	c+	a	c+	c+	b+	b+
52	キナルホス	a	a	a	a	c+	a	a	a	a	a
53	キノキシフェン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
54	キノクラミン	a	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a
55	キノメチオナート	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
56	キャプタン	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
57	キントゼン	b-	b-	b-	b-	b-	c-	b-	b-	c-	b-
58	クレソキシムメチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
59	クロソリネート	-	-	c+	-	-	-	b+	b+	b+	-
60	クロマゾン	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
61	クロルエトキシホス	-	-	c-	-	-	-	c-	c-	c-	-
62	クロルタールジメチル	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
63	クロルピリホス	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
64	クロルピリホスメチル	b-	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
65	クロルフェナビル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
66	クロルフェンソン	-	-	a	-	-	-	b-	a	a	-
67	クロルフェンピンホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
68	クロルブファミ	b+	a	b+	a	a	a	a	a	a	a
69	クロルプロファミ	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
70	クロルベンシド	-	-	a	-	-	-	b-	b-	b-	-
71	クロロネブ	-	-	c-	-	-	-	b+	c+	c-	-
72	クロロベンジレート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
73	シアナジン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
74	シアノホス	b-	a	a	b-	b-	b-	b-	b-	b-	a
75	ジエトフェンカルブ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
76	ジオキサチオン	-	-	c+	-	-	-	c-	c-	c-	-
77	ジクロシメット	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
78	ジクロトホス	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
79	ジクロフェンチオン	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
80	ジクロフルアニド	a	c+	b+	c+	c+	b+	c-	c-	b+	c+
81	ジクロホップメチル	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
82	ジクロラン	a	a	a	a	a	b-	b-	a	b-	a
83	ジクロルボス	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
84	ジコホール (分解物のみ評価)	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
85	ジスルホト	-	-	c-	-	-	-	c-	c-	c-	-
86	シニドンエチル	-	-	c+	-	-	-	a	a	a	-
87	シハロトリン	c+	c+	c+	b+	c+	b+	b+	b+	c+	b+
88	シハロホップブチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
89	ジフェナミド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
90	ジフェノコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
91	シフルトリン	c+	c+	c+	b+	c+	c+	b+	b+	c+	b+
92	ジフルフェニカン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
93	シプロコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
94	シベルメトリン	c+	c+	c+	b+	c+	c+	b+	b+	c+	b+
95	シマジ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
96	ジメタメトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
97	ジメチピン	b+	b+	b+	a	a	a	a	a	a	a
98	ジメチルピンホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
99	ジメテナミド	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
100	ジメトエート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
101	シメトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
102	ジメビベレート	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
103	シラフルオフェン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
104	スピロキサミン	a	a	b+	a	a	a	b-	b-	b-	a
105	スピロジクロフェン	a	a	a	a	b-	a	a	a	a	a

No	農薬名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
106	ソキサミド	c+	c+	c+	b+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
107	ターバシル	a	a	a	a	c+	a	a	a	a	a
108	ダイアジノン	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	b-	a
109	ダイアレート	-	-	b-	-	-	-	c-	c-	c-	-
110	チオベンカルブ	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
111	チオメトン	a	b+	c-	c-	a	c-	c-	c-	c-	c-
112	チフルザミド	a	a	a	a	b-	a	a	a	a	a
113	テクナゼン	c-	c-	c-	c-	b-	c-	c-	c-	c-	c-
114	テトラクロルピホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
115	テトラコナゾール	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
116	テトラジホン	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
117	テニルクロール	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
118	テブコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
119	テブフェンピラド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
120	テフルトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	b-	a
121	デメトン-S-メチル	c+	c+	c-	b-	a	c-	c-	c-	c-	c-
122	デルタメトリン	c+	c+	c+	c+	c+	c+	b+	c+	c+	c+
123	テルブトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
124	テルブホス	a	a	b-	b-	b-	c-	b-	b-	c-	b-
125	トリアジメノール	a	a	c+	a	a	a	c+	a	a	b+
126	トリアジメホン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
127	トリアゾホス	a	a	a	a	a	a	b+	a	a	a
128	トリアレート	b-	b-	a	b-	b-	b-	b-	b-	b-	b-
129	トリシクラゾール	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
130	トリブホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
131	トリフルラリン	b-	b-	a	b-	b-	b-	b-	b-	c-	b-
132	トリフロキシストロピン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
133	トルクロホスメチル	b-	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
134	トルフェンピラド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
135	ナブロバミド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
136	ニトロタールイソプロピル	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a	a
137	ノルフルラゾン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
138	バクロブトラゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
139	バラチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
140	バラチオンメチル	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
141	ハルフェンプロックス	c+	a	a	a	a	a	a	a	a	a
142	ピコリナフェン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
143	ピテルタノール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
144	ピフェノックス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
145	ピフェントリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
146	ピペロニルブトキシド	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
147	ピペロホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
148	ピラクロホス	b+	b+	b+	a	a	a	a	a	a	a
149	ピラソホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
150	ピラフルフェンエチル	a	a	b+	a	a	a	a	a	a	b-
151	ピリダフェンチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
152	ピリダベン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
153	ピリフェノックス	a	b-	a	c-	a	a	b-	a	a	b-
154	ピリブチカルブ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
155	ピリプロキシフェン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
156	ピリミカーブ	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
157	ピリミジフェン	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
158	ピリミノバックメチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
159	ピリミホスメチル	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
160	ピリメタニル	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
161	ピロキロン	a	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	a
162	ピンクロゾリン	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
163	フィプロニル	b+	b+	a	a	a	a	a	a	a	a
164	フェナミホス	a	b+	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-
165	フェナリモル	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
166	フェントロチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
167	フェノキサニル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
168	フェノチオカルブ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

No	農薬名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
169	フェトリン	a	c+	c+	a	a	a	a	b+	a	c+
170	フェノブカルブ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
171	フェンアミドン	a	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a
172	フェンクロルホス	-	-	a	-	-	-	b-	b-	b-	-
173	フェンスルホチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
174	フェンチオン	a	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-
175	フェントエート	a	a	a	a	b-	a	b-	a	a	a
176	フェンバレレート	c+	c+	c+	c+	c+	c+	b+	b+	c+	c+
177	フェンブコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
178	フェンプロパトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
179	フェンプロピモルフ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
180	フサライド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
181	ブタクロール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
182	ブタミホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
183	ブチレート	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
184	ブピリメート	a	a	a	a	a	a	b-	b-	a	a
185	ブプロフェジン	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
186	フラムプロップメチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
187	フルアクリピリム	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
188	フルキンコナゾール	c+	c+	c+	b+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
189	フルジオキソニル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
190	フルシトリネート	c+	c+	c+	b+	c+	c+	b+	b+	c+	c+
191	フルシラゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
192	フルチアセットメチル	c+	b+	c+	b+	c+	b+	a	a	c+	a
193	フルトラニル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
194	フルトリアホル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
195	フルバリネート	c+	c+	c+	b+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
196	フルフェンビルエチル	-	-	c+	-	-	-	a	a	b+	-
197	フルミオキサジン	a	a	b+	a	a	a	a	a	a	a
198	フルミクロラックベンチル	c+	b+	c+	a	b+	a	a	a	b+	a
199	フルリドン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
200	ブレチラクロール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
201	プロシミドン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
202	プロチオホス	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
203	プロバクロール	b-	b-	b-	b-	b-	c-	b-	b-	c-	b-
204	プロバジン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
205	プロバニル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
206	プロバホス	-	-	a	-	-	-	b-	b-	b-	-
207	プロバルギット	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
208	プロビコナゾール	a	a	a	a	b-	a	b-	a	a	a
209	プロビザミド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
210	プロヒドロジャスモン	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	b-	a
211	プロフェノホス	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
212	プロボキシル	b+	b+	b+	a	b+	a	a	a	a	a
213	プロマシル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
214	プロメトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
215	プロモブチド	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
216	プロモプロピレート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
217	プロモホス	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
218	プロモホスエチル	-	-	a	-	-	-	b-	a	a	-
219	ヘキサコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
220	ヘキサジン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
221	ベナラキシル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
222	ベノキサコール	a	a	a	a	a	b-	b-	b-	b-	a
223	ベルメトリン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
224	ベンコナゾール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
225	ベンダイオカルブ	c+	b+	c+	a	c+	b+	c+	c+	b+	b+
226	ベンディメタリン	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
227	ベンフルラリン	b-	b-	b-	b-	b-	c-	b-	b-	c-	b-
228	ベンフレセート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
229	ホサロン	c+	b+	c+	a	b+	b+	a	a	c+	b+
230	ホスチアゼート	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
231	ホスファミドン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

No	農薬名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
232	ホスメット	c+	c+	c+	b+	c+	c+	c+	c+	c+	c+
233	ホルモチオン	-	-	c+	-	-	-	b+	c+	b+	-
234	ホレート	b-	a	b-	b-	b-	c-	c-	c-	c-	c-
235	マラチオン	a	a	b+	a	a	a	a	a	a	a
236	マイクロブタニル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
237	メカルバム	-	-	a	-	-	-	a	a	a	-
238	メタミドホス	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-	c-
239	メタラキシル及びメフェノキサム	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
240	メチオカルブ	c+	b+	c+	b+	c+	b+	c+	c+	c+	c+
241	メチダチオン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
242	メトキシクロール	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
243	メトブレン	c+	b+	c+	c+	a	c+	c+	c+	a	c+
244	メトミノストロピン	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
245	メトラクロール	a	a	a	a	a	a	b-	a	a	a
246	メビンホス	c-	b-	b-	b-	b-	c-	c-	c-	c-	b-
247	メフェナセツ	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
248	メフェンビルジエチル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
249	メブロンル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
250	モノクロトホス	a	b+	c+	c+	b+	b+	a	a	a	a
251	レスメトリン	-	-	c-	-	-	-	c-	c-	a	-
252	レナシル	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

真度 a:70-120%, b:50-70%(b-)または120-150%(b+), c:50%未満(c-)または150%超過(c+)

選択性が目標を満たさなかったものはセルを網掛け、定量限界が目標を満たさなかったものは文字を網掛け表示した。

併行精度あるいは室内精度が目標を満たさなかったものは斜体にて表示した。

1 エンドスルフアンサルフェートは、定量下限濃度に相当する標準溶液にてピークが検出されないことがあった。

2 カルボフランの代謝物である3-OHカルボフランは、定量下限濃度に相当する標準溶液にてピークが検出されないことがあった。

Validation of optimal combination of crop groups and pesticide residues analyzed by GC-MS/MS

Hiroki Yoshimura

Pesticide residues in agricultural products are required to not exceed residue standards at the time of sale. We have tested pesticide residues in commercial agricultural products in the Nagasaki Prefecture. We selected 200 kinds of target pesticides (165 pesticides for gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)) from the positive list system, which contains more than 800 kinds of pesticides, as method validation for representative crops. However, the current method is validated with restrictive crops and is concerned about narrowing the range of tests because there is such a wide range of agricultural products in the market today. Therefore, in addition to classifying current agricultural products, we examined the review of product groups and subdivisions (if necessary) with the hypothesis that the physicochemical properties of the ingredient of agricultural products influence pesticide test results necessary for group formation. We attempted the most suitable group formation by repeatedly grouping agricultural products with many inspection examples and method validation using GC-MS/MS. As a result, agricultural products imported in recent years were divided into ten groups, and the number of pesticides that met all requirements totaled 197 pesticides, with 138–170 pesticides in each group. In addition, when target

trueness is expanded to 50%–150%, 147–190 pesticides, a total of 211 pesticides were thought to be applicable as a screening test with 50%–150% trueness and good precision.

Keywords: agricultural product, pesticide residue testing, method validation, gas chromatography-tandem mass spectrometry, positive list system